

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 05228345  
PUBLICATION DATE : 07-09-93

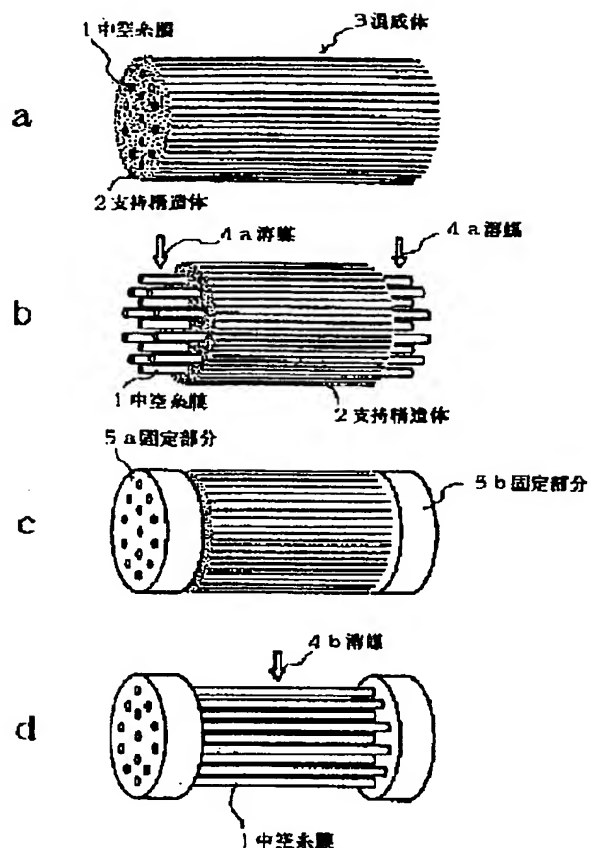
APPLICATION DATE : 18-02-92  
APPLICATION NUMBER : 04069136

APPLICANT : MATERIAL ENG TECH LAB INC;

INVENTOR : OE HIROAKI;

INT.CL. : B01D 63/02

TITLE : PREPARATION OF MEMBRANE  
SEPARATION ELEMENT



ABSTRACT : PURPOSE: To obtain a membrane separation element in which separation membranes are uniformly dispersed even at various packing ratios by dissolving off a supporting structure by a specified solvent from a composite consisting of plural separation membranes and the supporting structure.

CONSTITUTION: A stringy supporting structure 2 is set close to a hollow-fiber membrane 1 to constitute a bundled composite 3. The end of the composite 3 is treated with a solvent 4a incapable of dissolving the membrane 1 but capable of dissolving the structure 2 to expose the membrane 1. The membranes 1 at this part are substantially and separately dispersed in accordance with the mixing ratio of the membrane 1 to the structure 2. A binding resin is filled in the part to form fixed parts 5a and 5b at the ends of the membrane 1. The membranes except those at the fixed parts are left as the composite. This assembly is treated with a solvent 4b capable of dissolving the structure 2 but incapable of dissolving the other parts to remove the structure 2, and a membrane separation element in which the membranes 1 are uniformly dispersed is obtained.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-228345

(43) 公開日 平成5年(1993)9月7日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

B 0 1 D 63/02

識別記号

庁内整理番号

6953-4D

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3(全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平4-69136

(22) 出願日 平成4年(1992)2月18日

(71) 出願人 390003263

株式会社新素材総合研究所

東京都世田谷区大原2丁目21番13号

(72) 発明者 磯野 啓之介

埼玉県川口市大字安行藤八46番地112

(72) 発明者 大江 宏明

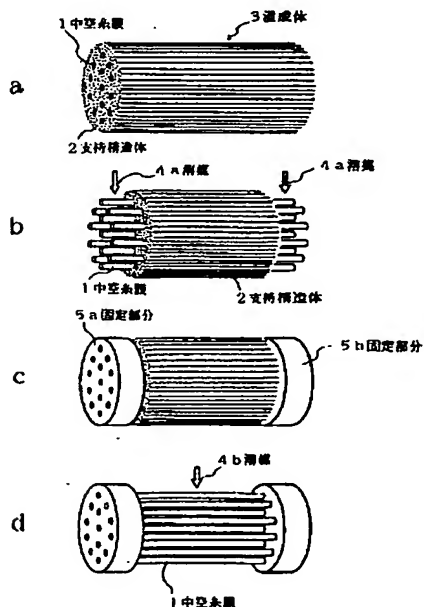
東京都練馬区南大泉6丁目21番10号

(54) 【発明の名称】 膜分離素子の作製方法

(57) 【要約】

【目的】 本発明は分離膜を用いた膜分離素子の作製方法に関したもので、分離膜の充填密度にかかわらず、均一に分離膜が分散された膜分離素子を自由に作製することが容易で、種々の使用目的に応じて最も望ましい形状の膜分離素子を作製することが可能となる、膜分離素子の作製方法を提供することを目的とする。

【構成】 本発明の膜分離素子の作製方法は、複数の分離膜と、それを支持する支持構造体を近接して設置して実質的に一体として扱える混成体となし、少なくとも前記分離膜の一部を固定用構造体により固定し、さらに前記支持構造体が溶解可能で他は溶解しない溶媒により、前記混成体より前記支持構造体を溶解除去して膜分離素子とする事を特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 複数の分離膜と、それを支持する支持構造体を近接して設置して実質的に一体として扱いうる混成体となし、少なくとも前記分離膜の一部を固定用構造体により固定し、さらに前記支持構造体が溶解可能で他は溶解しない溶媒により、前記混成体より前記支持構造体を溶解除去して、膜分離素子とすることを特徴とする膜分離素子の作製方法。

【請求項2】 前記分離膜が中空糸状の分離膜であることを特徴とする請求項1記載の膜分離素子の作製方法。

【請求項3】 前記支持構造体が糸状の構造体であることを特徴とする請求項1又は請求項2記載の膜分離素子の作製方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は分離膜を用いた流体処理用の膜分離素子の作製方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 空気や、水等の流体中に含まれる微粒子、微生物の捕集、除去や、各種コロイド他の溶存物質の分離処理には、多種多様な方法が利用されている。特に分離膜を用いた膜分離処理は、基本的に分離に際してのエネルギーコストが低く、又処理による生成物に対する影響が少ないという特徴があり、近年の高分子化学工業の発展にともなって種々の機能を有する膜が開発されたこともあって、広範囲に用いられている。これらの膜分離処理に使用される分離膜のうち、中空糸状の分離膜は、膜分離素子の構成が比較的容易で、単位体積当たりの膜面積が大きくできるので、近年特に広く用いられるようになってきている。

【0003】 一般に中空糸状の分離膜（以下中空糸膜とする）を用いた膜分離素子は、複数の中空糸膜を束状にまとめて実質的に一体として扱えるようにし、その束の端部に固定用構造体として各種樹脂等を充填し、各中空糸膜間を液密に固定して作製される。この樹脂固定部分には、中空糸膜の開口部が形成される。又、前記樹脂固定部分には中空糸膜束の外周を覆う形状の保護体が一体となるように固定されたり、また直接膜分離素子の筐体が固定される。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 中空糸膜は一本一本扱うには、しなやかで曲がり易く、折れたり傷ついたりし易いので、前述の様に束状にして扱われる。其のため束は取扱上はしっかりとした緻密なものであることが望ましい。一方、端部の樹脂固定部分は各中空糸膜間隔をあけて、樹脂を侵入させるように構成する必要がある。よって膜分離素子作製時には、先ず緻密な中空糸膜の束をつくり取扱を容易にして種々の操作を実施し、端部の樹脂固定時に中空糸膜を分散させて各中空糸膜の間隔をあ

けることが行われる。

【0005】 このとき端部の樹脂固定部分以外の、分離に使用される部分の中空糸膜は前記保護体や、筐体の内側に自然に分散するにまかせている。一般に端部の樹脂固定部分の中空糸膜の充填率は40～50%前後、それ以外の部分では同等かそれ以上の充填率となっている。

（この場合の充填率とは、分散した状態の中空糸膜束の横断面を見た場合に、実質的に中空糸膜が分散している範囲の面積に対する、中空糸膜が実際に占めている面積、即ち各中空糸膜の外周で構成される円の内側の面積の和、の割合を意味する。）この程度の充填率があれば各中空糸膜同士はあまり偏ったり、曲がったりせずに一見均等に分散されるが、この分散は自然の成り行きに任せたもので、膜の各部分について十分にコントロールされたものではなく、各膜同士のかかなりの部分が接触、密着している。それらの部分は濾過に有効に使用されない部分となり、充填率が高くなる程この傾向が大きくなる。基本的に各中空糸膜が独立していることが膜面積を有効に使用する点で望ましいが、さらに濾過対象物によっては、中空糸膜間隔が離れている素子が使用上好ましい場合もある。

【0006】 充填率をさげれば、各中空糸膜が密着しないように分離させることができるのであるが、今度は膜分離素子作製時に中空糸膜の束を維持することが困難となり、各中空糸膜が一方に偏ったり、曲がったり、絡み合ったりして間隔を均一に維持できず、極端な場合膜分離素子の作製が困難となる。結局、現状では種々の充填率に応じて均一に中空糸膜が分散された膜分離素子を自由に作製することができず、種々の使用目的に応じて最も望ましい形状の膜分離素子を得ることが困難であった。

【0007】 本発明はこのような問題に鑑みてなされたもので、種々の充填率においても分離膜が均一に分散された膜分離素子を製造しうる方法を提供し、これによって分離処理がより効率的に実施しうる膜分離素子を提供しようとするものである。

## 【0008】

【課題を解決しようとする手段】 本発明の膜分離素子の作製方法は、①複数の分離膜と、それを支持する支持構造体を近接して設置し、実質的に一体として扱いうる混成体となす。②少なくとも前記分離膜の一部を、固定用構造体である樹脂接着剤により固定する。③前記支持構造体を溶解可能で他は溶解しない溶媒により、前記支持構造体を溶解除去する。ことを基本とし、これによって前記問題点を解決した素子を提供することが可能となる。

## 【0009】

【作用】 図1は本発明の膜分離素子の作製方法の原理を中空糸膜を分離膜として用いた場合を例にして示した模式図である。これに基づいて本発明の作用を説明する。

3

中空系膜1に近接して糸状の支持構造体2を設置して図1 aに示した様な束状の混成体3を構成する。この混成体3は一般的に中空系膜を束状にする場合と同様に実質的に一体として取り扱うことが可能な範囲で緻密な構成となっている。この混成体3の端部を、中空系膜1は溶解しないが支持構造体2を溶解する溶媒4 aを用いて処理し、図1 bに示した様に中空系膜1を露出させる。この部分の中空系膜1は支持構造体2との混合割合に対応して実質的に個々に分散された状態になっている。この部分に固定用樹脂を充填して図1 cに示したように各中空系膜の端部に固定部分5 a、5 bを形成する。固定部分以外の中空系膜部分は混成体3の状態のままであり、これを支持構造体2を溶解するが他は溶解しない溶媒4 bを用いて処理し、支持構造体2を除去すると図1 dに示したように中空系膜1が均等に分散された膜分離素子が得られる。

【0010】混成体3を形成する時に、中空系膜1と支持構造体2の混合比率、例えば上記のような糸状の支持構造体を用いたときは、各々の本数の比率をかえることにより自在に中空系膜の充填率の設定ができる。そして束として扱う混成体3は中空系膜の充填率がどのような場合でもほぼ同様な密度の束とすることができ、取扱上は何ら変化を生じず、素子の作製をこれまでと同様に行うことができ、何れの充填率の場合も中空系膜が均一な分離、分散がなされた膜分離素子が得られるのである。

【0011】例えば中空系膜の充填率15%、糸状の支持構造体の充填率40%に相当する本数を用いた場合には、混成体の束全体の充填率は55%となり、これは通常の中空系膜を用いた膜分離素子の製作時の取扱に充分対応できる充填密度である。これを本発明の方法により処理すると、中空系膜が均一に且つ絡み合うことなく分散した最終的な中空系膜の充填密度が15%の膜分離素子が得られる。従来では、この中空系膜の充填密度では束を維持することは困難で、各中空系膜は曲がり偏ったりして、均等な分散状態を維持した膜分離素子を得ることができない。

【0012】上記の例では中空系膜を固定する場合に、束状の混成体3の端部を処理することにより図1 bに示した如く中空系膜1の端部を露出したが、所定の長さ切断した中空系膜と糸状の支持構造体を用いて、束を作製する時点で予め中空系膜が所定の長さ露出するように並べても良い。この場合には作製された混成体の束を用いて直ちに中空系膜の端部の固定が実施できる。

【0013】又図1 aに示したような混成体3の束のまま、これまでの方法に従って中空系膜と、支持構造体の端部を共に樹脂で固定した後、支持構造体を溶解除去して膜分離素子としても良い。この場合、固定部分5 a、5 bに支持構造体2が残存する可能性があるが、膜分離素子としての使用上の問題が生じない用途に用いるので

4

あれば作製がより容易となるメリットがある。無論固定部分5 a、5 b中の支持構造体も溶解除去したのち、更にこの部分に固定用樹脂を充填して膜分離素子とすることも可能である。何れの場合も、基本的に混成体3の束より支持構造体2を全て溶解除去する以前に、固定しようとする中空系膜1の少なくとも一部分が、移動しないように固定部分により固定されていればよい。

【0014】上記例に示したような糸状の支持構造体は、中空系膜の支持構造体として特に適した形状のものであるが、それ以外の種々の形状の分離膜に対しても広く用い得る、支持構造体の形状としては好ましいものである。一方この糸状の支持構造体以外に、波状や溝を有するような成形物を用いてそこに中空系膜を並べ、それを積み重ねて混成体を作製することもできる。この場合は糸状の支持構造体を用いた場合よりも、より確実な分散を精密に実施することができる。又粒状の支持構造体も分散設定の自由度の点で優れたものであり、種々の形状の分離膜に使用できる。

【0015】本発明の方法では、分離膜と支持構造体の素材に関しては、使用する溶媒の組み合わせを考慮することにより、種々のものを用いる事ができる。基本的に、初めに分離膜を支持する支持構造体は最終的に溶解除去するので、種々の溶媒に対して溶解が容易な素材で作製されていることが望ましく、又分離膜は逆に種々の溶媒による処理に対して、分離膜としての基本的な膜性能が維持される強度を有する事が必要である。又樹脂固定部分も、種々の処理に対して抵抗性を有するものである必要がある。以上の条件を満たす組み合わせの素材であれば、どのようなものでも用い得る。

【0016】分離膜としては、合成高分子特にポリプロピレン(PP)やポリエチレン(PE)等のポリオレフィン系樹脂や、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)等のフッ素系樹脂を用いたものが特に好適である。これらの膜は各種溶媒に対して安定で、高い抵抗性を有しており、種々の溶媒の組み合わせに対応しうるからである。

【0017】各素材、溶媒の組み合わせとしては、例えば、支持構造体としてポリビニルアルコール(PVA)、固定樹脂としてポリウレタン(PU)、溶媒として水がある。この場合には、分離膜として耐水性の素材よりなるものであれば、どのようなものでも使用できる。同様な組み合わせとしては、支持構造体にアルギン酸カルシウム、溶媒として炭酸ナトリウム溶液等も用いうる。又支持構造体としてエチルセルロース、固定樹脂としてエポキシ樹脂、溶媒としてアルコールを用いることもでき、この場合は上記オレフィン系やフッ素系の樹脂素材を用いた分離膜が望ましい。

【0018】又図1に示した例では、図1 b示した部分と、図1 dに示した部分の二回に分けて溶媒4 a、4 bにより支持構造体2を溶解除去しているが、個々の溶媒

は同一のものを用いても、又は異なったもの二種類を用いても良く、それぞれの状況に応じて適宜選定すれば良い。工程的には同一溶媒であるほうがコスト的に有利となるメリットがある。

【0019】

【実施例】分離膜としてポリプロピレン製の中空糸膜（細孔径0.2 $\mu$ m、外径500 $\mu$ m）を1000本用い、支持構造体として、ポリビニルアルコール繊維（酸化度88%、平均重合度約1600のPVAを15%の濃度となるように水に溶解した後、硫酸ナトリウム溶液中で紡糸したものを乾燥して作成した。）を用いて図1で示した本発明の方法に準じて膜分離素子を作成した。溶媒としては80℃熱水を用いた。図2に作製した膜分離素子を示したが、中空糸膜1の両端を固定樹脂で接着して固定部分5a、5bとし、又この固定部分には内径50mmの保護体6が一体として接着固定されている。中空糸膜1の充填率は10%であるが、各中空糸膜が均一に奇麗に分散した膜分離素子が得られた。

【0020】一方比較例として同様な中空糸膜を同一本数使い、実施例と同様な保護体6を用いて、これまでの方法に従って作製した膜分離素子を図3に示した。膜分離素子の作製時に中空糸膜1の束形状を維持させることができず、中空糸膜1は曲がって、保護体6の一方に偏った状態のものしか得られなかった。

【0021】以下に本発明を用いて作製した膜分離素子を用いた実験例を示す。

#### 実験例1

細孔径0.1 $\mu$ m、外径500 $\mu$ mのポリプロピレン製の多孔質中空糸膜を500本用い、前述した実施例と同様の製作方法を用いて、有効膜面積1500cm<sup>2</sup>の図2に示した構造の膜分離素子を作製した。内径3cmの保護体を用い、濾過部分での中空糸膜の充填率は約15%であった。ポリプロピレンは疎水性なので、界面活性剤(Triton X100)を用いて親水化処理を実施した。この膜分離素子を図4に示したように実験回路にセットし、圧力2kg/cm<sup>2</sup>での加圧濾過実験を行った。原液には上水処理において沈殿池で生じた凝集処理液(SS濃度約2.5%)を用いた。原液タンク10中の原液11は加圧空気12により膜分離素子13を設置した濾過タンク14に圧送され、所定の濾過圧で濾過が行われる。生じた濾液15は濾液タンク16に集められる。比較例として、同様な膜を同一本数使用してこれまでの方法に従って上記と同様な構成の膜分離素子を作製し、これを用いて同様にして濾過を実施した。結果を図5に示した。濾過開始後30分で実施例では1.2lの濾液が得られたが比較例では0.7lと低い値であった。比較例の膜分離素子では中空糸膜が密集した部分が生じており、この部分の内側の中空糸膜が有効に使用されていない為であることが明らかであった。

【0022】実施例2

外径550 $\mu$ mの再生セルロース製の中空糸膜1000本と、内径3cmの円筒状の管体を用いて、実施例1と同様な方法により有効膜面積3500cm<sup>2</sup>の膜分離素子を作製した。中空糸膜の充填率は約34%であった。中空糸膜を固定している両端の固定樹脂部に中空糸膜の開口部を設けた。この膜分離素子を図6に示したように実験回路にセットし、クレアチニンを10mg/dlの濃度を含む生理食塩液を原液として、毎分100mlの流量で膜分離素子13の入り口21に導入され、中空糸膜の内径側を通過して、膜分離素子の出口22より流出する。中空糸膜の外側には生理食塩液23をポンプ20bにより毎分500mlで流し、中空糸膜を介してクレアチニンの透析除去を行った。膜分離素子13前後での原液中のクレアチニン濃度をUV法(235nm)を用いて測定し、除去率を算出した。比較例として、同様の分離膜を同数用いて、同じ有効膜面積の膜分離素子をこれまでの一般的な方法を用いて作製し、同様にして実験を行った。その結果、実施例ではクレアチニンの平均除去率が約55%であったが、比較例では約40%であった。実施例では中空糸膜が均一に奇麗に分離していたので、中空糸膜の外径側に流した生理食塩液が各中空糸膜に万遍なく行き渡り、効率良く除去が行われたが、通常の方法で作製した比較例では、中空糸膜が一方に偏っており、そのため生理食塩液の流れに偏流が生じて効率良く除去が行われなかった為と考えられる。

【0023】以上中空糸膜を使用した場合を例に本発明について説明してきたが、中空糸膜以外の、種々の形状の分離膜を用いた膜分離素子に対しても本発明はその要旨を逸脱しない範囲で種々の応用例を採用することができる。

【0024】

【発明の効果】以上説明した様に、本発明によれば分離膜を種々の充填密度で均一に分散させた膜分離素子を自由に作製することが容易となり、種々の使用目的に応じて最も望ましい形状の膜分離素子を提供することが可能となる。これによって目的とする分離処理がより効率良く実施しうようになる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の膜分離素子の作製方法の原理を、中空糸膜を分離膜として用いた場合を例にして示した模式図である。

【図2】本発明の膜分離素子の作製方法を用いて作製した膜分離素子の実施例を示した要部断面図である。

【図3】これまでの一般的な作製方法を用いて作製した膜分離素子の実施例を示した要部断面図である。

【図4】実験例1の実験回路を示した模式図である。

【図5】実験例1の結果を示したグラフである。

【図6】実験例2の実験回路を示した模式図である。

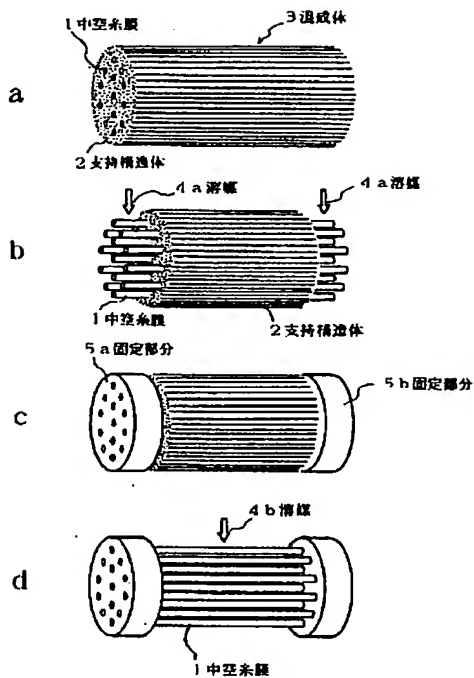
【符号の説明】

(5)

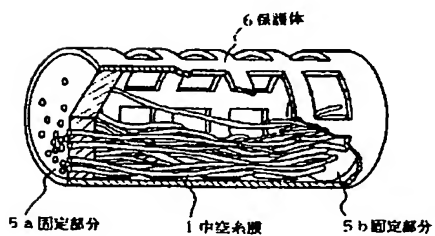
特開平5-228345

- 7
- 1 中空糸膜
  - 2 支持構造体
  - 3 混成体
  - 4 a、4 b 溶媒
  - 5 a、5 b 固定部分
  - 6 保護体
  - 10 原液タンク
  - 11 原液
  - 12 加圧空気

【図1】

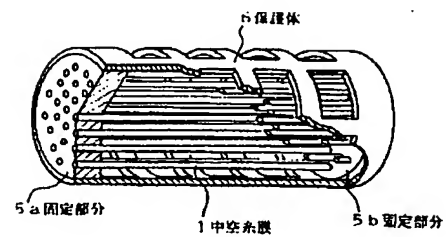


【図3】

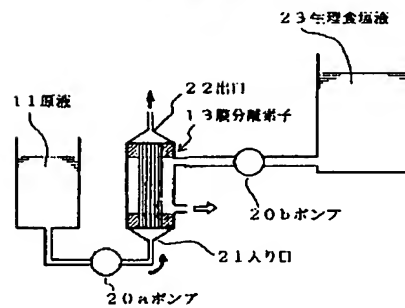


- 8
- 13 膜分離素子
  - 14 濾過タンク
  - 15 濾液
  - 16 濾液タンク
  - 20 a、20 b ポンプ
  - 21 入り口
  - 22 出口
  - 23 生理食塩液

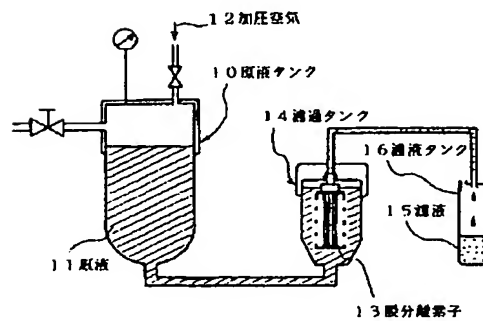
【図2】



【図6】



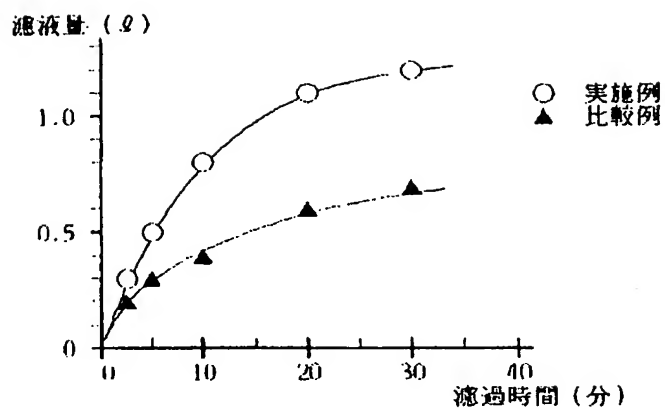
【図4】



(6)

特開平5-228345

【図5】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**